

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 04 279 A 1

②1 Aktenzeichen: P 44 04 279.5
②2 Anmeldetag: 10. 2. 94
④3 Offenlegungstag: 17. 8. 95

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 17/00
C 11 D 3/08
D 06 L 1/12
C 02 F 5/00
// (C11D 3/08,3:12,
3:06,1:02,9:02,1:66,
3:39,3:37,3:20,3:22,
3:10,3:04,3:26,3:36,
3:386,3:42)

DE 44 04 279 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Seiter, Wolfgang, Dr., 41469 Neuss, DE; Jung,
Dieter, Dr., 70723 Hilden, DE; Koch, Otto, Dr., 42799
Leichlingen, DE; Stevermann, Birgit, Dr., 45894
Gelsenkirchen, DE

⑤4 Tablette mit Buildersubstanzen

⑤7 Es sollte eine vorteilhafte Angebotsform für Produkte entwickelt werden, die auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden und welche amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Silikate enthalten. Dabei sollte sowohl die Verfahrenssicherheit als auch die Stabilität der gegebenenfalls sonstigen Bestandteile der Angebotsform bei Beibehaltung der Buildereigenschaften erhöht werden. Dies wird durch eine Tablette erreicht, welche die angegebenen Silikate, aber Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird. Derartige Tabletten weisen eine gute Löslichkeit in Wasser auf.

DE 44 04 279 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 033/100

15/30

Die Erfindung betrifft Tabletten, vorzugsweise wasch- oder reinigungsaktive Tabletten, insbesondere Waschmitteltabletten oder Compounds in tablettierter Form für Waschmittel, welche silikatische Buildersubstanzen enthalten.

Waschmitteltabletten besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine einfache Dosierung und geringer Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfall- und Löseeigenschaften bei der Anwendung auf. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Mitverwendung von nichtionischen Tensiden. Diese Probleme können nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/02165 dadurch gelöst werden, daß vor der Verpressung mindestens zwei granulare Komponenten hergestellt werden, wobei die Gesamtmenge der Anionentenside in der einen Komponente und die Hauptmenge der nichtionischen Tenside in der anderen Komponente enthalten sind. Die anionensidhaltige Komponente enthält dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% Anionentenside einschließlich der Seifen, bis zu 30 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, anorganische Salze wie amorphe Silikate und Carbonate bis 40 Gew.-%, Polycarboxylate bis zu 5 Gew.-%, Sulfat bis zu 20 Gew.-% sowie Wasser, das nicht an den Zeolith gebunden ist, zu maximal 5 Gew.-%. Die letzten drei Aussagen gelten gleichermaßen auch für die zweite Komponente, die außerdem vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% nichtionische Tenside, bis zu 20 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith sowie bis zu 10 Gew.-% Soda enthalten. Weitere Komponenten, welche beispielsweise Bleichmittel und/oder Enzyme enthalten, sind ebenfalls optional vorhanden.

Kristalline schichtförmige Natriumsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, können Phosphate und Zeolithe substituieren. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514

beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. β -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS 7[®], δ -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS 6[®] im Handel erhältlich (Handelsprodukte der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland). Diese Pulver weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht unter 600 g/l auf und besitzen hohe Feinkornanteile, üblicherweise mehr als 30 Gew.-%, mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm. Da kristalline Schichtsilikate bei der Sprühtrocknung Wasch- oder Reinigungsmittel-haltiger Slurries Verluste in ihrer Wirkung als Gerüststoffe, hervorgerufen durch die partielle Zerstörung ihrer kristallinen Struktur, erleiden, sollten sie vorzugsweise über andere Verfahrensmethoden in Wasch- oder Reinigungsmittel ein-

gearbeitet werden. Aufgrund ihres hohen Feinkornanteils und damit ihrer staubigen Struktur sind diese Pulver jedoch auch nicht geeignet, als Zumischkomponente zu anderen granularen Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu dienen. Bei der Granulierung von kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten ist zu beachten, daß aufgrund der starken abrasiven Eigenschaften dieser Silikate Apparateschäden auftreten können. Dies bedeutet einmal, daß die Verfahrenssicherheit gefährdet ist und zusätzliche Kontrollen der Misch- und Granulierwerkzeuge erforderlich sind, aber auch, daß durch den Materialabrieb das silikatische Produkt mit Metallschmutz, insbesondere mit Schwermetallspuren belastet sein kann. Aus ökologischen Gründen ist es wünschenswert, die Kontaminierung des Endprodukts so gering wie möglich zu halten. Außerdem ist dem Fachmann bekannt, daß beispielsweise die Stabilität von Peroxybleichmitteln durch Schwermetalle negativ beeinflusst wird.

Amorphe Alkalimetallsilikate, insbesondere solche mit einem molaren $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 1,9 bis 1 : 4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium und/oder Kalium steht, lassen sich zwar in der Regel sprühtrocknen, jedoch weiß der Fachmann, daß es bei der Sprühtrocknung von Aufschlämmungen, welche außer den amorphen Silikaten auch noch Zeolith enthalten, zu negativen Wechselwirkungen kommt, wodurch das Austauschvermögen des Zeoliths herabgesetzt wird und auf dem Waschgut schwierig entfernbare Niederschläge ablagern können. Granulate, welche einen hohen Anteil an amorphen Silikaten aufweisen, bzw. reine sprühtrocknete oder granulierten amorphe Silikate sind hingegen hygroskopisch, so daß sie bei der Lagerung speziell vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt werden müssen.

Es bestand also zum einen die Aufgabe, eine vorteilhafte Angebotsform für Produkte zu entwickeln, welche amorphe und/oder kristalline Silikate enthalten. Dabei sollte sowohl die Verfahrenssicherheit als auch die Stabilität der gegebenenfalls sonstigen Bestandteile der Angebotsform erhöht werden. Zusätzlich sollten die Buildereigenschaften erhalten bleiben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Buildersubstanzhaltige Angebotsformen anzubieten, die für den Bestimmungszweck ausreichend löslich bzw. dispergierbar sind.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß eine Angebotsform mit einer relativ geringen spezifischen Oberfläche gewählt wurde, die wasserarm hergestellt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend eine Tablette, enthaltend Buildersubstanzen, wobei diese Tablette amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ in Mengen von 2 bis 100 Gew.-% enthält und x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, mit der Maßgabe, daß die Tablette Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird.

Das maximale theoretische Wasserbindevermögen kann auf die nachfolgend beschriebene Art festgestellt werden. Einige Bestandteile der Tabletten bilden bei einer angenommenen Lagerungstemperatur von 15 bis 45°C stabile Hydrate aus. Dies gilt z. B. für Zeolith. Bestandteile wie Natriumsulfat und polymere Polycarboxylate hingegen werden als wasserfreie Substanzen gerechnet, obwohl bekannt ist, daß diese in Granulaten in

der Regel in hydratisierter Form vorliegen. Auch kristalline schichtförmige Natriumdisilikate werden wasserfrei gerechnet, während amorphe Natriumsilikate beispielsweise einen Wassergehalt bis etwa 22 Gew.-% aufweisen können. Die Summe der Kristall-Wasseranteile aus den stabilen Hydraten ergibt den maximalen theoretischen Wassergehalt der erfindungsgemäßen Tablette. Dabei kann es sogar bevorzugt sein, daß die Tablette in übertrockneter Form vorliegt, also weniger Wasser enthält, als dem maximalen theoretischen Wasserbindevermögen entspricht bzw. als von den Tabletteninhaltsstoffen stabil aufgenommen werden kann.

Dabei können die Tabletten so hergestellt werden, daß man die amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrücken im Bereich von 1 bis 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 150 bar verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die zur Verpressung vorgesehenen Vormischungen jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasserfreie Vorkonfektionierung ermöglicht, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrücke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderungen entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmitteltabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeiten bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dahingehend optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abra-

sion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5 : 1 bis 10 : 1, insbesondere bei 1 : 1 bis 8 : 1.

Der Gehalt der Tabletten an amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten kann in einem weiten Bereich variieren. Welche Mengenbereiche nun tatsächlich eingesetzt werden, hängt von dem Einsatzgebiet ab, in dem diese Tablette eingesetzt werden soll. Dient eine derartige Tablette als tablettiertes Wasch- oder Reinigungsmittel, so liegen bevorzugte Gehalte an amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten bei 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere bei 10 bis 40 Gew.-%. Werden derartige Tabletten jedoch nur als Compound und insbesondere als Wasserenthärtungstablette eingesetzt, so liegen bevorzugte Gehalte an amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten bei 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere bei 30 bis 60 Gew.-%. Dies gilt ebenso für bleichende Tabletten, die also als Bleichbooster zu einer Waschflotte hinzugegeben werden können.

Von den kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten sind insbesondere die wasserarmen bis wasserfreien Disilikate bevorzugt. Zu den bevorzugten amorphen Silikaten zählen in erster Linie die bekannten sprühtrockneten Wassergläser mit einem Gewichtsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1 : 1,9 bis 1 : 3,35. Eine bevorzugte Ausführungsform an Silikaten stellen Silikat-Carbonat-Compounds, beispielsweise solche gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 488 868 und EP-A-0 561 565 dar. Derartige Compounds sind unter dem Namen Nabion 15® (Handelsprodukt der Firma Röhne-Poulenc) im Handel erhältlich. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform an Silikaten stellen jedoch auch solche röntgenamorphe Silikate dar, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 00 024.3 beschrieben werden. Daher sind solche Tabletten bevorzugt, welche entweder kristalline schichtförmige Natriumsilikate der angegebenen Art oder derartige röntgenamorphe Silikate enthalten, oder Tabletten, welche kristalline schichtförmige Natriumsilikate und röntgenamorphe Silikate im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 enthalten. Insbesondere bevorzugte Tabletten sind dabei frei von üblichen amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs oder enthalten diese amorphen Silikate des Wasserglas-Typs nur in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und/oder röntgenamorphen Silikaten, wobei der Gehalt an amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs vorteilhafterweise 20 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Silikate in der Tablette, nicht übersteigt.

Die Tabletten können bis zu 98 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmittel beeinhalteten. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Tabletten übliche Tablettierhilfsmittel und Sprengmittel aufweisen.

Als Sprengmittel werden Hilfsstoffe angesehen, welche den Lösungs- oder Zerfallsprozeß in der wäßrigen Anwendungsphase positiv beeinflussen. Diese Sprengmittel können anorganischer und/oder organischer Natur sein. Typische Sprengmittel auf anorganischer Basis sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite. Organische Sprengmittel können Naturstoffe

oder deren Derivate auf Basis der Stärke oder der Cellulose sein. Hier können beispielsweise vernetzte Kartoffelstärke, mikrokristalline Cellulosepulver, insbesondere aber auch übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln wie die Salze von polymeren Polyacrylaten oder Polymethacrylaten, beispielsweise solche mit einer niedrigen relativen Molekülmasse zwischen 1000 und 5000, aber auch Methylcellulosen und/oder Hydroxypropylcellulosen bzw. Methylhydroxypropylcellulosen genannt werden.

Weitere Beispiele sind Acetate oder Percarbonate. Letztere werden vorzugsweise in bleichmittelhaltigen Tabletten oder direkt in den Bleichtabletten eingesetzt. Es ist üblich, derartige Sprengmittel in Mengen von bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf die Tablette, einzusetzen. Aufgrund des Einsatzes von wasserlöslichen Silikaten genügt es bei den erfindungsgemäßen Tabletten in den meisten Fällen, die Sprengmittel in Mengen von weit unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-% und insbesondere noch darunter einzusetzen. Beim Einsatz von Poly(meth)acrylaten und/oder nichtionischen Celluloseethern führen in der Regel schon Mengen um 1 Gew.-% zu sehr guten Ergebnissen.

Im Gegensatz zu den Sprengmitteln sorgen Tablettierhilfsmittel für einen besseren Zusammenhalt der einzelnen pulverförmigen oder granularen Bestandteile und tragen somit zur Stabilität der Tablette bei. Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Sprengmitteln, die gleichzeitig auch als Tablettierhilfsmittel oder Bindemittel dienen. Zu diesen zählen beispielsweise Stärke, Stärke- und Cellulosederivate, aber auch Gelatine und Polyvinylpyrrolidon. Weitere bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise bei der Verarbeitungstemperatur flüssige bis pastöse nichtionische Tenside.

Die Spreng- und Tablettierhilfsmittel werden vorzugsweise in trockener Form oder in einer in Niotensid gelösten bzw. suspendierten Form eingesetzt. Eine wäßrige Einsatzform ist weniger bevorzugt, da Wasser während des Verfahrensprozesses nur in den Mengen zugegeben werden darf, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Tabletteninhaltsstoffe nicht überschritten wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird deshalb kein Inhaltsstoff in Form einer wäßrigen Lösung oder Suspension eingesetzt und die Verpressung also ohne Zugabe von Wasser durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Tabletten dabei insbesondere weitere übliche Buildersubstanzen. Zu diesen zählen anorganische Buildersubstanzen wie Zeolith und/oder Phosphate oder auch organische Buildersubstanzen wie Polycarboxylate und/oder polymere Polycarboxylate.

Dabei sind Tabletten bevorzugt, die 0,5 bis 98 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith und/oder Phosphate enthalten, wobei der Gehalt an Phosphaten vorzugsweise auf maximal 50 Gew.-% und insbesondere auf maximal 30 Gew.-% beschränkt ist. In einer Wasserenthärtungstablette, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, sind jedoch 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% an wasserhaltigem Zeolith und/oder Phosphat vorhanden. Bleichtabletten hingegen sind vorzugsweise frei von Zeolith, um negative Wechselwirkungen auszuschließen, können jedoch gegebenenfalls Phosphate enthalten.

Der eingesetzte, feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltene Zeolith ist dabei vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet

sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus A, X oder P. Der Zeolith kann entweder als sprühtrocknetes Pulver oder als granulares Compound, das beispielsweise bis zu etwa 50 Gew.-% andere Bestandteile wie nichtionische Tenside, Celluloseether und/oder polymere Polycarboxylate enthält, zum Einsatz kommen. Geeignete pulverförmige Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter-Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Tabletten 0,5 bis 50 Gew.-% organische Buildersubstanzen wie Polycarboxylate und/oder polymere Polycarboxylate, aber auch deren Säuren. Wasserenthärtungstabletten enthalten vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% und vorteilhafterweise 2 bis 20 Gew.-% an Polycarboxylaten sowie zusätzlich vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 12 Gew.-% und vorteilhafterweise 1 bis 10 Gew.-% polymere Polycarboxylate. Zu den Polycarbonsäuren bzw. den Polycarboxylaten gehören insbesondere die in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch terpolymere Polycarboxylate, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (P 42 21 381.9) enthalten.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden vorzugsweise entweder als Pulver oder als granulares Compound eingesetzt. Als granulare Compounds eignen sich beispielsweise solche, die aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-92/13937 bekannt sind.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Tabletten bis zu 40 Gew.-% Aniontenside und/oder Seifen auf. Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9 – C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} – C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} – C_{18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfurierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d. h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfurierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/09009 angegeben ist.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C_{12} – C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} – C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fetchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein,

C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12} – C_{14} -Fettalkylsulfaten oder C_{12} – C_{18} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} – C_{18} -Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12} – C_{16} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} – C_{18} -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 – C_{21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 – C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} – C_{18} -Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8 - bis C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfurierten Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfurierte Fettsäureglycerinester enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie

insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} – C_{24} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

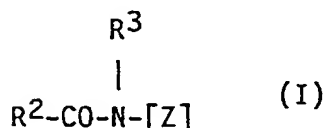
Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} – C_{14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9 – C_{11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13} – C_{15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12} – C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12} – C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} – C_{18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO, beispielsweise solche bis zu etwa 80 EO, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Die Tabletten enthalten die nichtionischen Tenside in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen bis zu 20 Gew.-%.

Mit hartem Kunststoff beschichtete Werkzeuge liefern, ebenso wie unbeschichtete, Tabletten mit glatten Oberflächen, so daß in dem meisten Fällen auf eine Beschichtung der Stempel mit weichem Kunststoff verzichtet werden konnte. Allerdings ist es bevorzugt, daß die Preßwerkzeuge in hochfestem Werkstoff gefertigt sind.

Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze, die vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% in den Tabletten enthalten sind. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen aus diesen; vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt.

Weiterhin können die Tabletten bis zu 20 Gew.-% an in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzen, vorzugsweise Sulfate und Chloride, insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Calciumsalze enthalten. Ihr Gehalt in den Tabletten beträgt vorzugsweise bis zu etwa 20 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft Wasserenthärtungstabletten, die 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise aber 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus den genannten Aniontensiden, Niontensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen bestehen.

Als weitere wichtige Inhaltsstoffe von Tabletten können insbesondere Peroxy-Bleichmittel und Bleichaktivatoren genannt werden. Ihr Gehalt in den Tabletten beträgt vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Besonders bevorzugt sind Peroxy-Bleichmittel, welche pro Mol der Komponente 10 bis 20% Aktivsaurestoff liefern. Der Gehalt der Tabletten an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und

8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN). Die Bleichaktivatoren können insbesondere auch in granularer Form als Compound bei der Verpressung eingesetzt werden.

Tabletten, die jedoch als bleichende Tablette, also als Bleichbooster zusätzlich zu anderen Waschmittelformulierungen, die gegebenenfalls in Tablettenform vorliegen können, eingesetzt werden, enthalten Peroxy-Bleichmittel vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 25 bis 45 Gew.-%. Dabei kann ein Gehalt an Percarbonat in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% besonders vorteilhaft sein, wenn insbesondere bei niedrigen Percarbonatgehalten unterhalb 20 Gew.-% noch weitere Peroxy-Bleichmittel eingesetzt werden.

Die Tabletten können auch noch weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten. Zu diesen zählen übliche Soil-Release- und Soil-Repellent-Verbindungen, aber auch Löslichkeitsverbesserer, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe sowie Farb- und Duftstoffe. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Tabletten geht vorzugsweise nicht über 10 Gew.-% hinaus.

Die Mittel können also auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykol-Terephthalaten.

Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit einzelner Bestandteile der Tabletten und somit auch die Auflösegeschwindigkeit der Tablette selber positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten zusätzlich eingesetzten Bestandteilen gehören außer den bereits beschriebenen Fettalkoholen mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol insbesondere Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4000.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈–C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine

granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Tabletten — dabei ist es un-

wesentlich, ob es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel-Tabletten oder um Additive zu Wasch- oder Reinigungsmitteln handelt — können aus mehreren Teilkomponenten bestehen, wie diese in der Patentanmeldung WO-A-90/02165 beschrieben werden. So ist es also bevorzugt, daß die Tabletten dadurch hergestellt werden, daß man mindestens 2 zuvor hergestellte pulverförmige granuläre Komponenten vermischt und dieses Gemisch dann verpreßt, wobei in der einen Komponente die Gesamtmenge der anionischen Tenside und in der anderen Komponente 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthalten ist. Auch weitere Teilkomponenten können zur Herstellung der Tabletten herangezogen werden, diese können insbesondere Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren oder beispielsweise auch Enzyme, Entschäumer und Duftstoffe enthalten.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern, daß Tabletten erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens 2 Schichten aufweisen. Dabei ist auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Tabletten resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Tabletten enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schnell-löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, die beiden äußeren Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es so auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Tabletten weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, die Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Letztendlich wird auch ein Waschverfahren beansprucht, bei dem für einen einzigen Waschgang mehrere, mindestens aber zwei Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Insbesondere ist dabei eine Kombination von Tabletten nach dem Baukastenprinzip möglich. Dies bedeutet, daß in einem Waschgang beispielsweise eine Tablette als Basiswaschmittel eingesetzt wird, wobei diese Tablette insbesondere Tenside und die erfindungsgemäß eingesetzten Silikate sowie weitere Bestandteile von üblichen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, aber frei von Bleichmitteln ist. Zusätzlich zu dieser Tablette können dann eine Wasserenthärtungstablette und/oder eine Bleichtablette angewendet werden. Der Zusatz einer Wasserenthärtungstablette kann in Gegenden mit einer sehr hohen Wasserhärte im Leitungswasser hilfreich sein, während der Einsatz einer zusätzlichen Bleichtablette von der Art der zu waschenden Textilien und der Verfleckungen abhängig gemacht werden kann.

Die Tablette(n) kann (können) auch mittels eines Dosierbehälters direkt zu Beginn des Waschvorgangs auf die Wäsche in der Waschmaschine positioniert werden. Da am Anfang des Waschvorgangs mit wenig Feuchtigkeit hohe Konzentrationen an Aktivsubstanzen vorhanden sein können, ist eine Fleckenbildung auf der Wäsche (z. B. durch Bleichmitteleinwirkung) nicht auszuschließen. Dieser "Spottingeffekt" wird beispielsweise dadurch vermieden, indem der Dosierbehälter korbartig ausgebildet wird. Im Innern des Korbs befindet sich ein wasserdurchlässiger sieb- oder netzartiger Aufnahmebehälter für die Tabletten. Der äußere Korb verhindert das direkte Aufliegen des Formkörpers auf den Textilien. Dabei ist es bevorzugt, daß der sieb- oder netzartige Aufnahmebehälter relativ engmaschig ist, so daß Bruchstücke aus dem Korb in die Waschflotte insbesondere erst dann übergehen, wenn ihr maximaler Teildurchmesser deutlich kleiner als 10 mm und vorteilhafterweise kleiner als 5 mm ist.

Beispiele

Die Tabletten der nachfolgenden Beispiele wurden derart hergestellt, daß zunächst die entsprechenden Bestandteile gemischt und anschließend in einer hydraulisch arbeitenden Presse (Firma Kürschner, Bundesrepublik Deutschland) bei Preßdrücken im Bereich von etwa 10 bis 150 bar hergestellt wurden.

Beispiel 1: Waschmittel-Tablette ohne Zeolith

Eine Mischung aus 8,6 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Fettalkoholsulfat, 6,5 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Fettalkohol mit 5 EO, 1 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Natriumfettsäureseife, 29 Gew.-% kristallinem schichtförmigen Natriumdisilikat (SKS-6®, Handelsprodukt der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland), 5,2 Gew.-% Natriumcarbonat, 0,5 Gew.-% amorphes Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2$ von 1:3,0), 5 Gew.-% terpolymeres Salz aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol, hergestellt gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 43 00 772.4, 20,5 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat, 6,4 Gew.-% eines TAED-Granulats, 1 Gew.-% einer granularen Protease, 14 Gew.-% Natriumsulfat, 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose, Salze aus Lösungen und 0,4 Gew.-% Wasser wurde zu einer Tablette verpreßt. Das Wasser stammte aus den eingesetzten Rohstoffen und wurde nicht zusätzlich zugesetzt. Das Fettalkoholsulfat wurde über ein Compound in die Mischung eingebracht, das gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 27 323 hergestellt worden war. Das SKS-6® wurde mit dem Niotensid vorgemischt und dann zu den übrigen Bestandteilen gegeben. Eine Tablette reichte als alleiniges Waschmittel für einen Waschgang aus und besaß ein Gewicht von 80 g. Sie besaß einen Durchmesser von 38 mm und eine Höhe von 15 mm.

Beispiel 2: Waschmittel-Tablette mit Zeolith

Es wurde eine Tablette aus einer Mischung hergestellt, welche 8 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Fettalkoholsulfat, 6 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Fettalkohol mit 5 EO, 1 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Natriumfettsäureseife, 11,5 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat (SKS-6®, Handelsprodukt der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland), 15 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz), 5 Gew.-% Natriumcarbonat, 0,5 Gew.-%

amorphes Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1 : 3,0), 9 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 20 Gew.-% Natriumperborattetrahydrat, 6 Gew.-% eines TAED-Granulats, 1 Gew.-% einer granularen Protease, 9 Gew.-% Natriumsulfat, 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose, 0,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose (CMC), 0,6 Gew.-% Bentonit, 0,15 Gew.-% eines granularen Schauminhibitors auf Silikonölbasis, 0,2 Gew.-% Parfüm, 0,15 Gew.-% optischen Aufheller, Salze aus Lösungen und 4,4 Gew.-% Wasser enthielten. Das Wasser stammte aus den eingesetzten Rohstoffen, insbesondere aus dem eingesetzten pulverförmigen Zeolith, und wurde nicht zusätzlich hinzugegeben. Das Fettalkoholsulfat wurde wiederum über ein Compound in die Mischung eingebracht, das gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 27 323 hergestellt worden war. Der Zeolith wurde in Form eines sprühtrockneten Pulvers eingesetzt, wobei die sprühtrocknende Aufschlammung zusätzlich geringe Mengen an Niotensid, CMC, Natronlauge und den Bentonit enthielt und zusätzlich mit dem restlichen Niotensid beaufschlagt wurde. Eine Tablette reichte als alleiniges Waschmittel für einen Waschgang aus und besaß ein Gewicht von 80 g. Sie besaß einen Durchmesser von 38 mm und eine Höhe von 15 mm.

Beispiel 3: Wasserenthärter-Tablette

Es wurde eine Tablette aus einer Mischung hergestellt, welche 5,7 Gew.-% Natriumcarbonat, 67 Gew.-% SKS-6®, 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose, 16 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 8 Gew.-% eines terpolymeres Salz aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol, hergestellt gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 43 00 772.4 und anschließender Sprühtrocknung einer 38 Gew.-% wäßrigen Lösung, 0,72 Gew.-% Wasser, das aus den eingesetzten Rohstoffen und nicht zusätzlich hinzugegeben wurde, sowie 0,5 Gew.-% Natriumsulfat und Rest weitere Salze aus den Rohstoffen enthielt. Die Tablette besaß einen Durchmesser von 23 mm, eine Höhe von 10 mm und ein Gewicht von 20 g.

Beispiel 4: Bleichtablette

Es wurde eine Tablette aus einer Mischung hergestellt, welche 58 Gew.-% SKS-6®, 30 Gew.-% Perboratmonohydrat, 10,5 Gew.-% eines TAED-Granulats und 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose enthielt. Die Tablette besaß einen Durchmesser von 23 mm, eine Höhe von 10 mm und ein Gewicht von 20 g.

Beispiel 5: Basiswaschmittel-Tablette

Es wurde eine Tablette aus einer Mischung hergestellt, welche 16,5 Gew.-% $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Fettalkoholsulfat, 12,4 Gew.-% $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Fettalkohol mit 5 EO, 1,5 Gew.-% $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Natriumfettsäureseife, 12 Gew.-% kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat (SKS-6®, Handelsprodukt der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland), 20 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz), 2 Gew.-% Sokalan CP5®, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 0,5 Gew.-% amorphes Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1 : 3,0), 1,5 Gew.-% einer granularen Protease, 10 Gew.-% Natriumsulfat, 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose, 1 Gew.-% Carboxymethylcellulose (CMC), 1,3 Gew.-% Bentonit, 0,7 Gew.-% eines granularen Schauminhibitors auf Sili-

konölbasis, 0,2 Gew.-% Parfüm, 0,15 Gew.-% optischen Aufheller, Salze aus den eingesetzten Rohstoffen und 6,2 Gew.-% Wasser enthielten. Das Wasser stammte aus den eingesetzten Rohstoffen, insbesondere aus dem eingesetzten pulverförmigen Zeolith, und wurde nicht zusätzlich hinzugegeben. Das Fettalkoholsulfat wurde wiederum über ein Compound in die Mischung eingebracht, das gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 27 323 hergestellt worden war. Der Zeolith wurde in Form eines sprühtrockneten Pulvers eingesetzt, wobei die sprühtrocknende Aufschlammung zusätzlich geringe Mengen an Niotensid, CMC, Natronlauge und den Bentonit enthielt. Eine Tablette besaß ein Gewicht von 40 g. Sie besaß einen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 10 mm.

Beispiel 6: Baukastensystem aus Tabletten

Jeweils 1 Tablette, hergestellt gemäß den Beispielen 3, 4 und 5, wurde in einem Waschgang eingesetzt.

Patentansprüche

1. Tablette, enthaltend Buildersubstanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Tablette amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ in Mengen von 2 bis 100 Gew.-% enthält und x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, mit der Maßgabe, daß die Tablette Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird.
2. Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie entweder kristalline schichtförmige Natriumsilikate oder röntgenamorphe Silikate oder daß sie kristalline schichtförmige Natriumsilikate und röntgenamorphe Silikate im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
3. Tablette nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei ist von üblichen amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs.
4. Tablette nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie amorphe Silikate des Wasserglas-Typs in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und/oder röntgenamorphen Silikaten enthält, wobei der Gehalt an amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs vorzugsweise 20 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Silikate in der Tablette, nicht übersteigt.
5. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in übertrockneter Form vorliegt.
6. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate enthält.
7. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sprengmittel und/oder Tablettierhilfsmittel enthält.
8. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 98 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith und/oder Phosphate enthält, wobei der Gehalt an Phosphaten vorzugsweise auf maximal 50 Gew.-% und insbesondere auf

maximal 30 Gew.-% beschränkt ist.

9. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 40 Gew.-% Aniontenside und/oder Seifen enthält.

10. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 5 dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 20 Gew.-% nichtionische Tenside enthält.

11. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 10, 10 dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 2 zuvor hergestellte pulverförmige bis granulare Komponenten enthält, von denen die erste die Gesamtmenge der anionischen Tenside und die zweite 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthält.

12. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 15 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mindestens 2 Schichten besteht, die gegebenenfalls unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen.

13. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 12, 20 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mindestens 3 Schichten besteht und mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthält.

14. Wasserenthärtungstablette nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 zu 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% aus amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der angegebenen Formel, zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% aus wasserhaltigem Zeolith und/oder 30 Phosphat, zu 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% aus Polycarboxylaten, zu 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 12 Gew.-% und insbesondere zu 1 bis 10 Gew.-% aus polymeren Polycarboxylaten sowie 35 zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus Aniontensiden, Niotensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen besteht. 40

15. Bleichende Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% aus amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der angegebenen Formel und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel, aber keinen Zeolith enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von Tabletten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vor-konfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt werden. 50

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung ohne Zugabe von Wasser erfolgt. 55

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß walzenkompaktierte kristalline schichtförmige Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise mit nichtionischen Tensiden imprägniert sind, als granulares Compound eingesetzt werden. 60

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, 65 dadurch gekennzeichnet, daß vor der Verpressung mindestens 2 pulverförmige bis granulare Com-

pounds hergestellt werden, von denen die erste die Gesamtmenge der anionischen Tenside und die zweite 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthält.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Tablette aus mindestens 2 Schichten hergestellt wird, die gegebenenfalls unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine Tablette aus mindestens 3 Schichten hergestellt wird, wobei mindestens eine der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthält.

22. Waschverfahren, bei dem mindestens zwei Tabletten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung in einem einzigen Waschgang eingesetzt werden, wobei ein Baukastensystem aus einer Basiswaschmitteltablette und einer Wasserenthärtungstablette und/oder einer Bleichtablette bevorzugt ist.

23. Waschverfahren, bei dem mindestens 1 Tablette gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 in einem Waschvorgang eingesetzt wird, wobei die Tablette(n) mittels eines Dosierbehälters direkt zu Beginn des Waschvorgangs auf die Wäsche in der Waschmaschine portioniert wird (werden).